

Kohlenstoff – ein ganz besonderer Stoff

Krätschmer, Wolfgang

Veröffentlicht in:
Jahrbuch 2002 der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.157-173



J. Cramer Verlag, Braunschweig

WOLFGANG KRÄTSCHMER, Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

Kohlenstoff – ein ganz besonderer Stoff

Einleitung

Im Herbst 1985 erschien in der Zeitschrift *NATURE* der elf Jahre später mit dem Nobelpreis gewürdigte Artikel von H.W. Kroto, R.F. Curl, R.E. Smalley und Mitarbeitern über die Entdeckung des C_{60} Moleküls. Die Autoren hatten das Molekül nach dem exzentrischen amerikanischen Architekten R. Buckminster Fuller (1895-1983) „Buckminsterfulleren“ getauft [1] (siehe Abb. 1). Als ich zum ersten mal davon hörte, war meine prompte Reaktion: das ist doch nicht möglich! So ein Riesenmolekül und dann auch noch in Fußballform – erlauben sich die Autoren einen Aprilscherz? Aber das Erscheinungsdatum des Artikels war September; offenbar war es doch ernst gemeint! Man muss dazu wissen, dass zu dieser Zeit sehr wenig über molekularen Kohlenstoff bekannt war, wenn man von

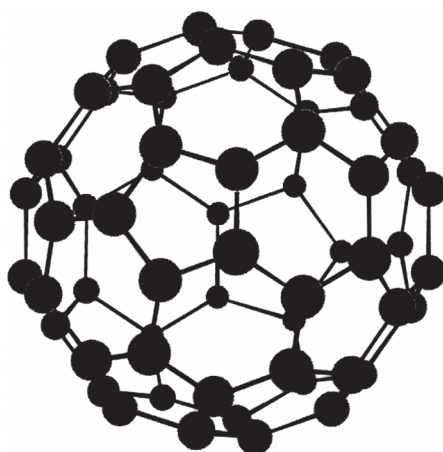


Abb. 1: Das C_{60} Molekül „Buckminsterfulleren“ mit der hochsymmetrischen Fußballstruktur [1]. C_{60} ist der prominenteste Vertreter der „Fullerene“ genannten Klasse von Molekülen, wie C_{70} , C_{76} , C_{84} usw., die nur aus Kohlenstoffatomen besteht und die alle eine geschlossene Käfigstruktur aufweisen. C_{60} besteht aus 12 fünfeckigen Ringen aus Kohlenstoffatomen, die so miteinander verbunden sind, daß sich der charakteristische, aus Fünf- und Sechsecken bestehende Fußball-Polyeder ergibt. Die größeren Fullerene sind weniger symmetrisch aufgebaut.

* Vortrag anlässlich der Verleihung der Carl-Friedrich-Gauß-Medaille durch die Braunschweigische Wissenschaftliche Gesellschaft am 21. Juni 2002 in Braunschweig, Donald R. Huffman gewidmet.

den Molekülen C_2 und C_3 absieht, die verhältnismäßig gut erforscht waren. Wir in Heidelberg bemühten uns gerade, die Absorptionsspektren der Kohlenstoffmoleküle C_4 bis C_7 zu identifizieren. Dabei benutzten wir die Methode der Matrix-Isolation von Kohlenstoffdampf, eine Technik, die William Weltner Mitte der 1960-iger Jahre eingeführt hatte und die es erlaubt, lineare Kohlenstoffmoleküle dieser Größe zu präparieren (siehe [2] und die Referenzen darin). Man erkennt: Der Abstand von da bis zum Fußball- C_{60} ist beträchtlich. Es ist daher keine Übertreibung zu sagen, dass die Entdeckung von C_{60} eine neue Dimension in der Erforschung molekularen Kohlenstoffs eröffnet hat. Das ist im wörtlichen Sinne zu verstehen. Von den damals bekannten kurzen linearen Ketten sind Kroto, Curl und Smalley zu großen, in sich geschlossenen Käfigmolekülen vorgestoßen. Ihre Entdeckung erinnerte die Forschergemeinschaft an die eigentlich altbekannte Tatsache, daß das Element Kohlenstoff mit Leichtigkeit komplexe Strukturen bilden kann. Diese Fähigkeiten verdanken wir ja auch das organische Leben, wie wir es kennen.

Ich habe damals nicht geahnt, dass wir in Heidelberg dieses wunderbar symmetrische C_{60} Molekül bereits produziert hatten, allerdings ohne es zu wissen. Es bietet sich daher an, etwas über die C_{60} Entdeckungsgeschichte zu erzählen. Der Leser möge verzeihen, denn diese Geschichte hat etwas romanhaftes an sich, und tatsächlich sind bereits Bücher darüber geschrieben (siehe z.B. [3]) und Filme gedreht worden – vornehmlich in England und den USA, wo die Darstellung von Forschung in der Öffentlichkeit eine lange, ungebrochene Tradition hat.

Spektroskopie Interstellarer Materie

Unser Ausgangspunkt in Heidelberg war die Erforschung der interstellaren Materie. Seit geraumer Zeit wissen die Astronomen, dass der Raum zwischen den Sternen nicht vollkommen leer, sondern mit dem sog. interstellaren Medium ausgefüllt ist. Dieses Medium besteht aus einer Mischung von Gas und Staub, wobei der Staub etwa 1% der Masse des interstellaren Gases ausmacht. Trotz dieses kleinen Masseanteils sind die Staubteilchen bestimmend für die optische Transparenz des interstellaren Mediums. Mit ihrer Durchmesser- und Größeverteilung, die zu Größen bis einige 100 nm hinaufreicht, sind sie sehr effizient im Streuen von Licht. Dabei wird das blaue Licht, infolge seiner kürzeren Wellenlänge, stärker gestreut als das rote. Die Summe aus Streuung und Absorption nennt man Extinktion (d.h. Auslöschung), und das ist die Größe, die man beobachtet. Die Extinktion durch den interstellaren Staub bewirkt somit eine allgemeine „Rötung“ des Sternenlichts, in ähnlicher Weise wie auch unsere Sonne beim Auf- oder Untergang rot erscheint, weil der blaue Anteil ihres Lichts durch Streuung an atmosphärischen Staubteilchen verloren geht.

Wichtig zu bemerken ist, dass das interstellare Medium sehr heterogen verteilt ist. Es gibt dichte Wolken, in denen sich neue Sterne bilden können, und die nur von infraroter (IR) und Radiostrahlung durchdrungen werden können, und es gibt sehr verdünnte Bereiche, das sog. diffuse interstellare Medium, das für UV Strahlung und sichtbares Licht durchlässig ist. Man kann spektroskopische Informationen über das interstellare Medium gewinnen, wenn man die Spektren von Sternen untersucht, die durch den Staub „gerötet“ erscheinen, dabei muß man allerdings, je nach der Dichte der betrachteten Wolken, unter-

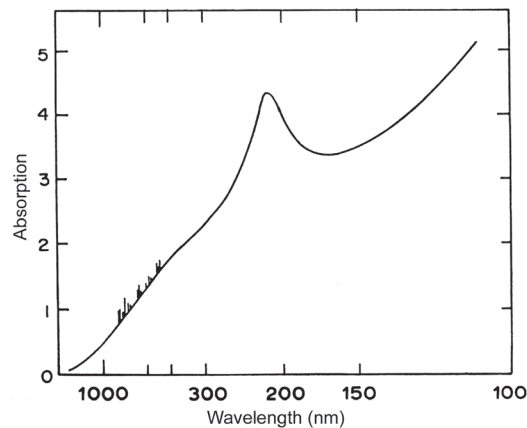


Abb. 2: Das interstellare Medium zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Obwohl das Medium vornehmlich aus Gas (Wasserstoff und Helium) besteht, bestimmen nanoskopische Staubteilchen das hier gezeigte Spektrum. Aufgetragen ist die Absorption (genauer: die Extinktion oder Lichtauslöschung, die Summe aus Streuung und Absorption) als Funktion der Wellenlänge. Der Anstieg vom Roten zum Blauen und Ultravioletten hin kommt durch Streuung des Lichtes an den Staubteilchen zustande. Die breite Struktur bei 220 nm ist dagegen eine reine Absorption und wird wahrscheinlich durch nanoskopische Kohlenstoff-Teilchen mit graphit-artiger Struktur verursacht. Die linienartigen Absorptionen zwischen 400 bis 800 nm sind die "diffusen interstellaren Bänder", deren Träger man nicht kennt.

schiedliche Spektralbereiche verwenden. Für die optische Spektroskopie im UV und sichtbaren Bereich, über die ich hier fast ausschließlich reden werde, ist praktisch nur das verdünnte, diffuse interstellare Medium zugänglich. Die Absorptionen (oder auch Emissionen) in dichten Wolken können nur im IR oder im Radiobereich studiert werden.

Weil das diffuse Medium von der energiereichen interstellaren UV Strahlung durchdrungen werden kann, ist das dortige Staubmaterial sicher stark photoprozessiert. Im Gegensatz dazu sind die dichten Wolken gegen die energiereiche UV Strahlung weitgehend abgeschirmt. Die Staubteilchen darin können so kalt werden, dass ein Teil des interstellaren Gases auf ihnen ausfriert und sie mit Eispanzern bedeckt.

Das Ziel unserer Arbeit ist, die chemische Zusammensetzung der interstellaren Materie aus den Absorptionsspektren abzuleiten. Die über viele Sternspektren gemittelte und auf eine bestimmte Säulelänge (von 3260 Lichtjahren, was etwa 3×10^{21} Wasserstoffatomen pro cm^2 entspricht) bezogene interstellare Extinktion zeigt Abb. 2. Man erkennt ein vom Roten zum Blauen hin stetig ansteigendes Kontinuum, das der schon erwähnten Rötung des Sternenlichts durch den Staub entspricht und keine direkt verwertbaren Informationen über die chemische Zusammensetzung der Staubteilchen enthält. Diese Informationen liefern aber die Absorptionsstrukturen, die dem Kontinuum überlagert sind. Da ist zunächst eine sehr breite Absorption bei 220 nm Wellenlänge (genauer betrachtet, liegt das Maximum bei 217 nm) und dann viele schmale und schwächere Absorptionen im Bereich des sichtbaren Spektrums und des nahen Ultraviolett. Die letzteren nennt man die diffusen

interstellaren Bänder (DIBs). Diffus deshalb, weil diese Absorptionen wesentlich breiter sind, als die bekannten Atom- oder Moleküllinien. Die intensivsten DIBs sind Mitte der 1920-iger Jahre entdeckt worden; inzwischen kennt man mehr als 200 von ihnen. Der oder die Träger der Bänder sind bisher unbekannt – eines der hartnäckigsten Rätsel der Spektroskopie. Man nimmt heute an, dass größere Moleküle mit einem Grundgerüst aus Kohlenstoffatomen diese Absorptionen verursachen.

Die sehr breite Absorption bei 220 nm wurde Mitte der 1960er Jahre entdeckt, als man mit Höhenforschungsraketen Sternspektren außerhalb der Erdatmosphäre aufnehmen konnte. Auch diese Absorption ist strenggenommen nicht vollkommen verstanden, freilich gibt es überzeugende Argumente, dass auch hier Kohlenstoff eine Rolle spielt, allerdings in Form von nanoskopischen Graphitteilchen. In der Chemie ist bekannt, dass sp^2 hybridisierte Kohlenstoffverbindungen (d.h. solche mit Doppelbindungen) in Bereich um 200–250 nm absorbieren, und Graphit besteht aus Bindungen dieser Art. Warum gerade Kohlenstoff bzw. Graphit „heiße“ Kandidaten für die interstellaren Moleküle und Staubteilchen sind, wird klar, wenn man die Häufigkeiten der Elemente betrachtet. Dazu möchte ich etwas weiter ausholen, und auf die Prozesse eingehen, die zur Entstehung der Elemente geführt haben und die zum Teil immer noch stattfinden.

Elementsynthese und Häufigkeiten

Die relative Häufigkeitsverteilung der Elemente in unserer Sonne zeigt Abb. 3. Die häufigsten Elemente sind Wasserstoff und Helium, die zusammen mit kleinen Mengen ihrer stabilen Isotope Tritium und Helium-3 und etwas Lithium-7 im Urknall entstanden sind und damit seit Anbeginn unseres Universums existieren. Der Begriff „Urknall“ gibt mir Gelegenheit, auf die stürmische Entwicklung hinzuweisen, die die Kosmologie in den letzten Jahren gemacht hat. Gleichzeitig kann ich dabei auch einen interessanten Aspekt der zahlreichen Arbeiten von Carl Friedrich Gauß herausstreichen. Gauß hat versucht, die Geometrie (das Wort bedeutet ja eigentlich „Erdmessung“) von einer Domäne der reinen Mathematik in die einer empirischen Naturwissenschaft zu verschieben. Zu Gauß' Zeiten wurde die euklidische Geometrie als die einzig mögliche angesehen. Gauß war einer der ersten, der diese Ausschließlichkeit in Frage gestellt hat und allgemeine, d.h. nicht-euklidische Geometrien entwickelte. Davon zeugen seine Arbeiten über gekrümmte Flächen. Gauß war der Meinung, dass die Entscheidung über die wirkliche Geometrie der Welt durch Messungen, etwa mit Theodoliten oder anderen optischen Geräten bestimmt werden könne. Wenn sich auch in der Folgezeit die Erdoberfläche oder unser Planetensystem für diesen Zweck als zu klein erwies, hat die Anregung von Gauß weiter gewirkt. Nicht-euklidische Geometrien haben nämlich hundert Jahre später in der Kosmologie eine zunehmend wichtige Rolle gespielt, etwa bei den auf Einsteins allgemeiner Relativitätstheorie basierenden Weltmodellen. Heute ist man in der Tat zu einem definitiven experimentellen Resultat im Gaußschen Sinne gelangt. Beim genauen Ausmessen der Inhomogenitäten der kosmischen 3 K Hintergrundstrahlung stellte sich die Weltgeometrie als euklidisch heraus. So beruhigend dieses Ergebnis auf den ersten Blick erscheinen mag – unsere simple Schulgeometrie gilt also auch über ganz große, d.h. universelle Skalen – es

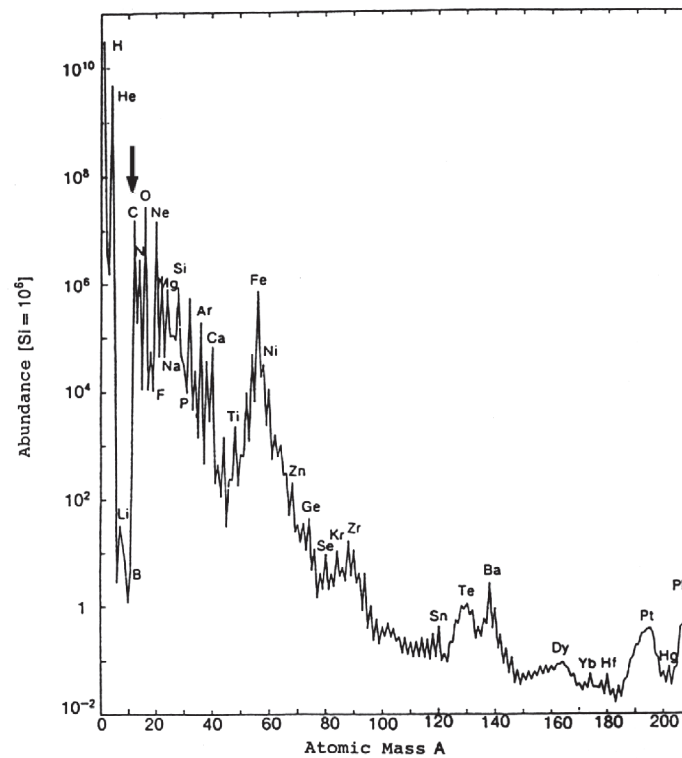


Abb. 3: Die Häufigkeit der Elemente in unserem Sonnensystem, die man als repräsentativ für die Verteilung der Elemente in unserer weiteren kosmischen Umgebung ansehen kann. Die Elemente Wasserstoff und Helium (sowie Lithium) stammen noch aus dem "Urknall", der Anfangsphase unseres Universums. Die Elemente bis zum Eisen wurden im Inneren von massereichen Sternen durch Kernfusion erbrütet und die restlichen schweren Elemente sind durch Neutroneneinfang-Reaktionen bei Sternexplosionen erzeugt worden.

öffnet die Büchse zu einer kosmologischen Pandora: Es stellt sich nämlich heraus, dass unter diesen Bedingungen nur etwa 5% des Universums aus der uns bekannten Materie bestehen kann, der Rest an gravitierender Masse muss etwas anders sein, eine uns bisher weitgehend unbekannte Art der Materie und Energie (siehe z.B. [4] und die da enthaltenen Referenzen). Was mir also im folgenden bleibt, ist über diese 5% der normaler Materie zu reden. Es bedarf einiger Gewöhnung sich vorzustellen, dass unsere gute alte Materie, die nicht nur den Chemikern lieb und teuer ist, einen so marginalen Teil der Welt auszumachen scheint.

Man kann sich fragen, warum beim Urknall nicht mehr Elemente entstanden sind als nur Wasserstoff und Helium. Das liegt weniger an den physikalischen Bedingungen während der Urknall-Explosion, als vielmehr an der Instabilität des Elements bzw. Kerns

Beryllium-8, das den Aufbau zu schwereren Kernen hin blockiert. Beryllium-8, das aus der Fusion von zwei Heliumkernen entsteht, zerfällt in einer Zeit von nur 10^{-16} Sekunden in zwei Heliumkerne (α -Teilchen) zurück. In der Endphase des Urknalls, als die besagten ersten Elemente entstanden, waren die Dichten an Heliumkernen zu klein und die Stoßzeiten zu lang, um die Beryllium-8 Barriere zu überspringen. Die Bedingungen für eine weitergehende Elementsynthese wurden günstiger, als sich aus den ursprünglichen Elementen Wasserstoff und Helium die ersten Sterne bildeten. Dann konnten im Inneren der Sterne durchaus Bedingungen entstehen, unter denen innerhalb der 10^{-16} Sekunden Lebensdauer von Beryllium-8 ein dritter Heliumkern dazwischen stoßen kann und es zur Fusion zu Kohlenstoff-12 kommt. Den Prozess nennt man Tripel- α -Reaktion. Es ist das Verdienst von vier Forschern, nämlich E.M. Burbidge, G.R. Burbidge, W. Fowler und F. Hoyle, Mitte der 1950-er Jahre diese und andere Reaktionswege der Nukleosynthese aufgedeckt zu haben [5], nachdem bereits vorher H. Bethe und C.F. v. Weizsäcker die Fusion von Wasserstoff zu Helium als die Kernreaktion erkannt hatten, die im Inneren unserer Sonne abläuft und uns mit Energie versorgt. Für die Kohlenstoffbildung durch Tripel- α -Fusion sind höhere Temperaturen und Dichten erforderlich, als sie z.Z. im Sonneninneren herrschen. Man geht aber davon aus, daß massereichere oder weiter entwickelte Sterne die Bedingungen zur Kohlenstoffbildung bereitstellen. Es ist vielleicht auch noch interessant, eine Geschichte aufzugreifen, die mit der Tripel- α -Reaktion verknüpft ist. Hoyle bemerkte, daß die üblichen Kernreaktionsraten nicht ausreichen, die Menge an existierendem Kohlenstoff zu erklären. Er vermutete daher eine Resonanz, d.h. eine Überhöhung im Wirkungsquerschnitt der Tripel- α -Reaktion, die dann auch experimentell bestätigt wurde. Viele Forscher hat die scheinbare Feinabstimmung der Bedingungen irritiert, die für die Kohlenstoffbildung, und daher für die Entwicklung von Leben kritisch sind: ohne die erwähnte Resonanz gäbe es zu wenig Kohlenstoff, bei einer etwas stärkeren Resonanz könnten wir uns vor Kohlenstoff nicht mehr retten! Dieses und weitere, ähnlich gelagerte Probleme führten zu der Vermutung, daß es ein "anthropisches Prinzip" geben könnte, wonach – kurz gesagt – das Universum einzig und allein zu dem Zweck geschaffen wurde, uns Menschen hervorzubringen! Ich möchte dazu keinen Kommentar abgeben, sondern nur feststellen, wie hochgradig interdisziplinär die Beschäftigung mit Kohlenstoff ist; sie führt bis in die Bereiche der Theologie!

Ist der Kohlenstoff gebildet, und auch die anderen Elemente bis zum Eisen im Inneren der Sterne durch Fusion "erbrütet" worden, stellt sich das Problem, diese Elemente hinaus in den Weltraum zu bringen. Denn nur aus den interstellaren Wolken können sich durch Zusammenballung und Gravitation neue Sterne bilden. Die erzeugten schweren Elemente helfen selbstverständlich auch, die neu entstehenden Sterne mit Planetensystemen auszustatten. Die Natur macht die Ausbreitung der Elemente möglich, einmal durch heftige Effekte wie Sternexplosionen, oder zum anderen durch sanfte Sternenwinde, bei denen die äußere Hülle der Sterne in den Weltraum abgeblasen wird. Sternexplosionen, wie Supernovae, sind schließlich auch für die Bildung der ganz schweren Elemente bis hinauf zum Uran verantwortlich, wobei der Aufbau durch sukzessiven Neutroneneinfang (und anschließenden β -Zerfall) eine wichtige Rolle spielt. Nachdem viele Sterngenerationen auf diese Weise das interstellare Medium mit schwereren Elementen angereichert haben, ergibt

sich die Verteilung von Abb. 3. Unsere Sonne ist mit ihrem Alter von 4,6 Milliarden Jahren ein relativ spät entstandener Stern.

Kohlenstoff und seine Formen

Die altbekannten Formen kristallinen Kohlenstoffs sind Graphit und Diamant. Von graphitartigen interstellaren Staubeilchen war schon die Rede. Interessanterweise hat man in bestimmten Meteoriten, von denen man annimmt, dass sie interstellares Material enthalten, nanoskopische Diamantkristalle entdeckt [6]. Also scheint auch diese Form von Kohlenstoff im Weltraum vorzukommen. Nicht klar ist zur Zeit, wie sich die Diamanten dort haben bilden könnten. Auch die zu erwartenden UV Absorptionen dieser Nanokristalle konnten bisher nicht zweifelsfrei in den Extinktionsspektren des interstellaren Mediums nachgewiesen werden. Diamant und Graphit sind Formen, in denen die Kohlenstoffatome ausschließlich sp^3 bzw. sp^2 hybridisierte Elektronenorbitale zeigen. Aus systematischen Gründen sollte man auch eine Modifikation erwarten, in der die Kohlenstoffatome ausschließlich sp hybridisiert sind, d.h. in Form von linearen Ketten vorliegen. Obwohl man weiß, dass längere Kohlenstoffketten hochgradig instabil sind, gibt es immer wieder Berichte in der Literatur, wonach derartige kristalline Kohlenstoffmodifikationen zu existieren scheinen.

Im Graphit liegt die klassische, ebene sp^2 Kohlenstoffbindung vor. Bei den Fullerenformen, auf die ich noch näher eingehen werde, bildet der Kohlenstoff geschlossene kugelförmige (die Fullerene) oder zylindrische (die Kohlenstoff-Nanoröhrchen) Strukturen, bei denen nicht ebene, sondern gespannte sp^2 Bindungen vorliegen. Diese bezeichnet man auch als sp^x hybridisiert, wobei x eine Zahl zwischen 2 und 3 ist und den „pyramidalen“ Anteil der Bindung beschreibt.

Die Formenvielfalt von Kohlenstoff ist aber dadurch noch bei weitem nicht erschöpft. In den verschiedenen Rußen liegen statistische Mischungen von Kohlenstoffatomen mit sp^2 , sp^3 und sp^x Bindungen vor, und diese Mannigfaltigkeit bildet eine Welt für sich. Der Diamant existiert in verschiedenen Kristallformen, und auch räumlich vernetzte, d.h. nicht-planare Graphitstrukturen könnten theoretisch existieren. Möglicherweise gehört dazu der Chaoit, eine im Meteoritenkrater des Nördlinger Ries entdeckte kristalline Form von Kohlenstoff mit hexagonaler Elementarzelle, aber nicht genau bekannter atomarer Struktur [7].

Die Besonderheit von Kohlenstoff liegt also darin, sehr verschiedene Bindungsgeometrien (linear, planar, tetraedisch samt allen Zwischenstufen) anzunehmen, und insbesondere auch in der Fähigkeit, Bindungen mit anderen Kohlenstoffatomen einzugehen. Ein sehr soziales Element! Kann man von grundlegenden Prinzipien her verstehen, warum gerade Kohlenstoff diese außerordentlichen Fähigkeiten besitzt? Ich glaube, das ist keine einfach zu beantwortende Frage. Die Bindungsarten, über die die Chemiker seit van't Hoff gerätselt haben, hat Pauling durch die Hybridisierung der Atomorbitale erklärt. Aber warum sind diese Effekte gerade beim Kohlenstoff so wichtig? Wesentlich ist sicher die Kernladungszahl $Z = 6$, die die Atomgröße, die Anzahl der Elektronen und damit die Elektronenstruktur bestimmt. Silizium hat die gleiche Valenzelektronenstruktur, doch die Elektronendichte und das Kernpotential dieses Elements ermöglichen nicht die Flexibilität

in den Orbitalen und beschränken seine Bindungsmöglichkeiten. Offenbar liegt hier wieder eine dieser segenseichen „Feinabstimmungen“ in der Natur vor.

Nanoteilchen aus Graphit

Wir haben schon den interstellaren Staub kennengelernt, dessen Zusammensetzung, Größenverteilung und andere Charakteristika sich im Prinzip aus seinen spektralen Eigenschaften herleiten lassen sollten. Es bietet sich daher an, die optischen Absorptionen geeigneter Materialien im Labor zu untersuchen und zu prüfen, ob sie denen des interstellaren Staubes entsprechen – also gewissermaßen interstellare Materialforschung zu betreiben. Einige Forscher beschäftigen sich damit sehr intensiv, in Deutschland unter anderem die Gruppe um Th. Henning an der Universität Jena. In loser Zusammenarbeit mit Donald R. Huffman von der Universität von Arizona in Tucson, der einer der führenden Kapazitäten auf diesem Gebiet ist, waren auch wir in Heidelberg Anfang der 1980-er Jahre in diesem Feld tätig. Unsere Zusammenarbeit vertiefte sich, als Huffman den Humboldtpreis erhielt und 1982/83 an unserem Institut arbeitete. Dabei versuchten wir insbesondere zu klären, ob die breite und intensive 217 nm Absorption tatsächlich durch graphitartige Teilchen verursacht wird. Es ist natürlich klar, dass man die Bedingungen, die im interstellaren Raum herrschen, nicht im Labor simulieren kann. Wir hofften aber, um irgendwie anzufangen, dass diese Bedingungen nicht allzu kritisch in unsere Resultate eingehen würden oder dass man die unterschiedlichen Bedingungen später schon berücksichtigen kann. Ein Problem wird sofort klar: Produziert man Nanoteilchen im Labor in dem begrenzten Volumen einer Apparatur, dann tendieren sie zu verklumpen und größere Aggregate zu bilden – wenn man nicht besondere Tricks anwendet, dies zu verhindern. Im Weltraum haben die Nanoteilchen Platz sich zu verteilen; im Mittel sollten sie einige Meter Abstand voneinander haben, also völlig isoliert sein. Die Spektren von verklumpten und isolierten Teilchen (maßgebend ist hier das Verhältnis Teilchenabstand zu Wellenlänge) können sehr verschieden sein – schon allein wegen der Lichtstreuung, die an den Teilchenaggregaten viel stärker wirksam wird, als wenn dieselben Teilchen durch einen großen Abstand voneinander isoliert sind. Man muss die Absorptionsspektren von verklumpten Teilchensystemen also mit Vorsicht interpretieren.

Zur Produktion von graphitartigen Nanoteilchen benutzten wir eine Kohlenstoff-Aufdampfanlage, wie sie auch für die elektronenmikroskopische Präparation verwendet wird (Abb. 4). Diese besteht aus einem evakuierbaren Rezipienten, d.h. einem Glasgefäß, in dem sich zwei kontaktierte Graphitelektroden befinden. Wird ein genügend hoher Strom durch die Elektroden geschickt, so verdampft der Graphit und kondensiert auf exponierten Substraten bzw. an den Wänden der Apparatur. Auf diese Weise kann man Kohlenstoff-Aufdampffilme erzeugen. Für unsere Teilchenproduktion verwendeten wir einen bekannten Trick: wir betrieben die Anlage nicht im Vakuum, sondern in einer Edelgasatmosphäre (meist Helium) von einigen Torr (Hektopascal) Druck. Das Edelgas dient dazu, die Kohlenstoffatome und Moleküle des Dampfes durch Stöße abzukühlen, so dass es im Inneren des Rezipienten zur Kondensation des Kohlenstoffs in Form nanoskopischer graphitischer Teilchen kommt. Es ist eindrucksvolles Schauspiel, die Teilchenwolken, die

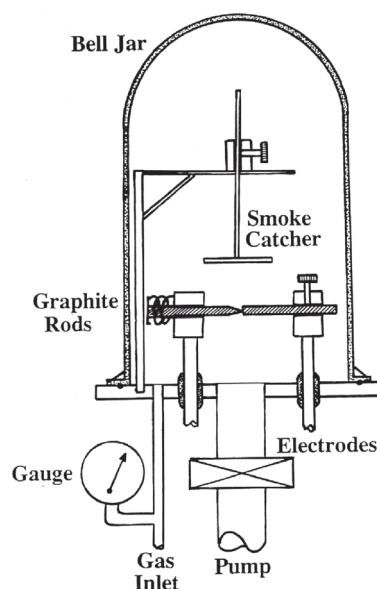


Abb. 4: Das Prinzip einer Anlage zur Fullerenherzeugung. Graphitstäbe werden elektrisch durch Widerstandsheizung verdampft und der Dampf in einer Atmosphäre aus Helium (von etwa 0.1 atm. Druck) kondensiert. Dadurch entstehen neben nanoskopischen Teilchen aus Kohlenstoff auch mit hoher Ausbeute (10%) Fullerene (vorwiegend C_{60}). Der fullerenhaltige Ruß kann auf Substraten aufgefangen, oder aus dem Inneren der Anlage "geerntet" werden. Die Pumpe dient zum Evakuieren des Glaskolbens, sodaß dieser über den Gaseinlaß mit reinem Helium beschickt werden kann. Die Originalapparatur befindet sich jetzt im Deutschen Museum in Bonn.

im Streulicht der glühenden Graphitelektroden blau erscheinen, wie Zigarettenrauch im Rezipienten zirkulieren zu sehen. Der Staub kann auf Substraten aufgefangen und anschließend spektroskopiert werden. Im Unterschied zu den fest haftenden Aufdampffilmen sind die Staubschichten so locker, daß sie leicht, etwa mit einem Pinsel weggewischt werden können.

Erste Spektren von C_{60}

Die Spektren, die wir erhielten, sahen manchmal normal und manchmal ungewöhnlich aus (Abb. 5). Normal heißt hier, dass ein intensives Absorptionsmaximum in der Nähe von 220 nm auftrat, wie man es für graphitische Teilchen erwartet, allerdings zusammen mit einem breiten Flügel zu längeren Wellenlängen hin. Dieser Flügel, der die Absorption sehr viel breiter als die interstellare 220 nm Struktur erscheinen läßt, kommt wahrscheinlich durch Lichtstreuung an Aggregaten von verklumpten Teilchen zustande. Inzwischen sind von der erwähnten Gruppe in Jena Messungen an isolierten Teilchensystemen durchgeführt worden, die diese Annahme bestätigen [8].

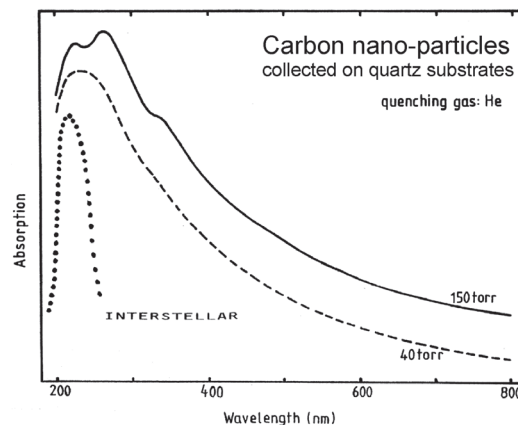


Abb. 5: Die UV-vis Absorptionsspektren der gesammelten Kohlenstoffteilchen im Vergleich zu der interstellaren Absorption bei 220 nm. Die extreme Breite der gemessenen Absorptionen kommt durch die Verklumpung der Nanoteilchen zustande. Daß die Teilchen Klumpen bilden, ist ein Effekt, der in unserer Laborapparatur, nicht aber im hoch verdünnten interstellaren Medium auftritt. Bei größerem Heliumdruck im Rezipienten treten zusätzliche Absorptionen in den gemessenen Rußspektren auf (die auffälligen drei Höcker). Diese stammen von C_{60} .

Unsere ungewöhnlich aussehenden Spektren zeigten deutlich zusätzliche Absorptionen, insbesondere bei 340, 265 und 215 nm, die wir uns nicht erklären konnten. Der Träger dieser zusätzlichen Absorptionen ist C_{60} . Das stellte sich allerdings erst einige Jahre später heraus. Ich vermutete damals, wir hätten es mit einer Verunreinigung in unserer Apparatur zu tun, etwa Pumpenöl oder Vakuumpfett. Huffman glaubte an Strukturänderungen in den Graphitteilchen.

Nach der Entdeckung von C_{60} und dem damals revolutionär erscheinenden Strukturvorschlag der späteren Nobelpreisträger [1] überraschte mich Huffman mit der Vermutung, unser unbekannter Absorber könnte C_{60} sein! Das schien mir äußerst unwahrscheinlich. Ich war daher nicht sehr eifrig, dieser Vermutung nachzugehen, zumal ich auch mit anderen Projekten beschäftigt war. Erst 1988 widmeten wir uns unabhängig in Tucson und in Heidelberg wieder der Erforschung des Graphitstaubes, ich eigentlich mehr in der Absicht, Huffmans Vermutung zu widerlegen. Es kam anders: Zusammen mit dem Studenten Bernd Wagner stellte ich fest, dass die ungewöhnlichen Absorptionen besonders stark werden, wenn man den Druck des Kühlgases auf 100-200 Torr erhöht. Dann machten wir die sehr überraschende Entdeckung, dass dieses Staubmaterial vier recht scharfe Absorptionen in IR besaß, und zwar zwischen 1400 und 500 cm^{-1} (Abb. 6). Das war genau das Muster an Linien, das man für C_{60} mit Fußballstruktur erwartete. Es war einfach zu schön um wahr zu sein! Ich konnte nicht glauben, dass die Herstellung eines so großen und hochsymmetrischen Moleküls in so simpler Weise erfolgen sollte. Und schließlich, warum wurde C_{60} nicht längst entdeckt, denn unsere Methode der Rußpräparation ist schon von

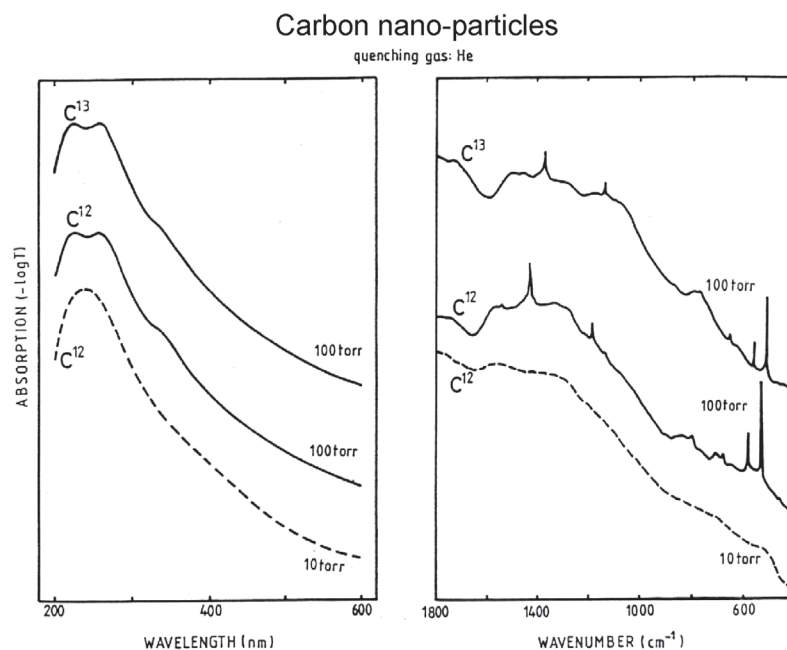


Abb. 6: Vergleich von UV-vis und IR Spektren der erzeugten Rußteilchen bei niedrigem und höherem Heliumdruck. Mit den zusätzlichen UV-vis Absorptionen treten im IR vier recht scharfe Linien auf, die deutlich aus dem Kontinuum der Rußabsorption herausragen. Für C_{60} mit Fußballstruktur erwartete man genau diese Konstellation von IR Absorptionen. Zu Absicherung des spektroskopischen Befundes diente eine Präparation von Fullerenruß mit isotopenreinem ^{13}C . Im IR Spektrum ergab sich die für reine Kohlenstoffmoleküle erwartete Verschiebung der Linienpositionen [8].

vielen Forschern in der Vergangenheit verwendet worden, insbesondere in der ersten Hälfte des 20sten Jahrhunderts, als Kohlelichtbögen sehr populär waren.

Fast völlige Gewissheit darüber, dass C_{60} tatsächlich der Träger unserer Absorptionen ist, ergaben erst Experimente, die ich zusammen mit dem Doktoranden Konstantinos Fostiropoulos durchführte und bei denen wir Graphitelektroden verwendeten, die nicht aus normalem Kohlenstoff (d.h. fast reinem ^{12}C), sondern aus isotopisch fast reinem ^{13}C bestanden. In den IR Spektren dieser Proben fanden wir dasselbe Muster an Linien, aber um den Faktor $(12/13)^{1/2}$ zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben [9]. Das Ergebnis war sehr ermutigend, musste doch der Absorber ein reines Kohlenstoffmolekül sein. Aber wir hatten immer noch arge Zweifel. Eine so sensationell einfache C_{60} Synthese würde uns keiner abnehmen – hatten sich denn nicht schon kompetente Chemiker vergeblich darum bemüht? Ein weiterer Grund zum Zögern war der Schock der „Kalten Fusion“, der zu dieser Zeit die Gemeinde der Wissenschaftler sehr allergisch gegen „sensationell einfache Verfahren“ gemacht hatte.

Die vier C_{60} Absorptionslinien im IR Spektrum sind so bemerkenswert, dass man darüber etwas mehr sagen sollte. Ein Molekül mit 60 Atomen hat bekanntlich $3N-6 = 174$ Vibrationsfreiheitsgrade. Infolge der hohen Symmetrie (I_h) des C_{60} kann das Licht nur schwer ein molekulares Dipolmoment anregen, d.h. den Ladungsschwerpunkt des Moleküls verschieben. Die Gruppentheorie liefert das schon erwähnte Resultat, dass für fußballsymmetrisches C_{60} gerade 4 Schwingungen (der Spezies T_u) infrarotaktiv sein sollten. Da jede dieser Schwingungen 3-fach entartet ist, ergibt das insgesamt nur 12 Moden. Alle anderen Schwingungen sind entweder Raman-aktiv (10 Schwingungen, von denen 2 einfach und 8 fünffach entartete sind) oder optisch inaktiv, sog. "stille Moden". Diese Betrachtungen gelten allerdings nur bei perfekter Symmetrie, also für freie C_{60} Moleküle. Die von uns präparierten Kohlenstoffmoleküle sind sicherlich nicht frei, denn sie sind irgendwie an die nanoskopischen Graphiteilchen gebunden oder bilden selbst eine Teilchenpopulation. Dass die IR Absorptionen so relativ scharf sind und nicht wie in vielen Fällen in der Festkörperspektroskopie breite Peaks darstellen, liegt offenbar an der schwachen, vornehmlich van der Waals Wechselwirkung zwischen den C_{60} Bällen und ihrer Umgebung. Daher ist auch die Entartung der Vibrationsniveaus nicht erkennbar aufgehoben und keine Aufspaltung der Absorptionslinien zu bemerken.

Die Gruppentheorie kann zwar die symmetriebedingte Anzahl und Entartung von IR Absorptionen vorhersagen, aber um die Wellenlängenpositionen und Intensitäten der Linien zu erhalten, sind detaillierte quantenchemische Rechnungen notwendig. Berechnungen der mutmaßlichen Linienpositionen lagen zur Zeit unserer Arbeiten bereits vor [10,11] und ergaben gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen: Zwei T_u Schwingungen höherer Energie, bei denen die Atome des C_{60} in tangentialer Richtung zur Fußballoberfläche ausgelenkt werden und zwei T_u Schwingungen bei kleinerer Energie, hervorgerufen durch Bewegungen der Atome in radialer Richtung. Unser Glück war, dass alle vier IR Linien auch sehr intensiv sind und heute als „IR-Fingerabdruck“ von C_{60} gelten. Es stellte sich im Laufe der weiteren Forschung heraus, dass die anderen, weniger symmetrischen Fullerene wie z.B. C_{70} , die in dem Prozess miterzeugt werden und kompliziertere IR Spektren mit vielen Linien aufweisen, nur in geringen Häufigkeiten auftreten und das „Vier-Linien-Spektrum“ nicht nachhaltig stören. Ein ebenfalls glücklicher Umstand.

Präparation der Fullerene

Eigentlich waren wir nun der Meinung, unsere Arbeit abschließen zu können. Das C_{60} Material hielten wir für eine Art „Edelruß“, der wie normaler Ruß chemisch unzugänglich ist und keine weitere Charakterisierung erlaubt. Und wiederum hatten wir Glück: Der Chemiker Werner Schmidt, der auf dem Gebiet der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) arbeitet, und der Kenntnis von unserer spektroskopischen Arbeit hatte, gab uns zwei sehr wertvolle Tips, wie man C_{60} von den Rußteilchen abtrennen könnte. Basierend auf seiner Erfahrung mit großen PAKs sollte C_{60} in unpolaren Lösungsmitteln löslich, und müsste auch bei Temperaturen um 500 °C sublimierbar sein. Wir probierten beides aus, und es funktionierte auf Anhieb! Besonders leicht und problemlos ist die Lösungsmittelextraktion, etwa mit Toluol. Man erhält eine rote Lösung, wenn man

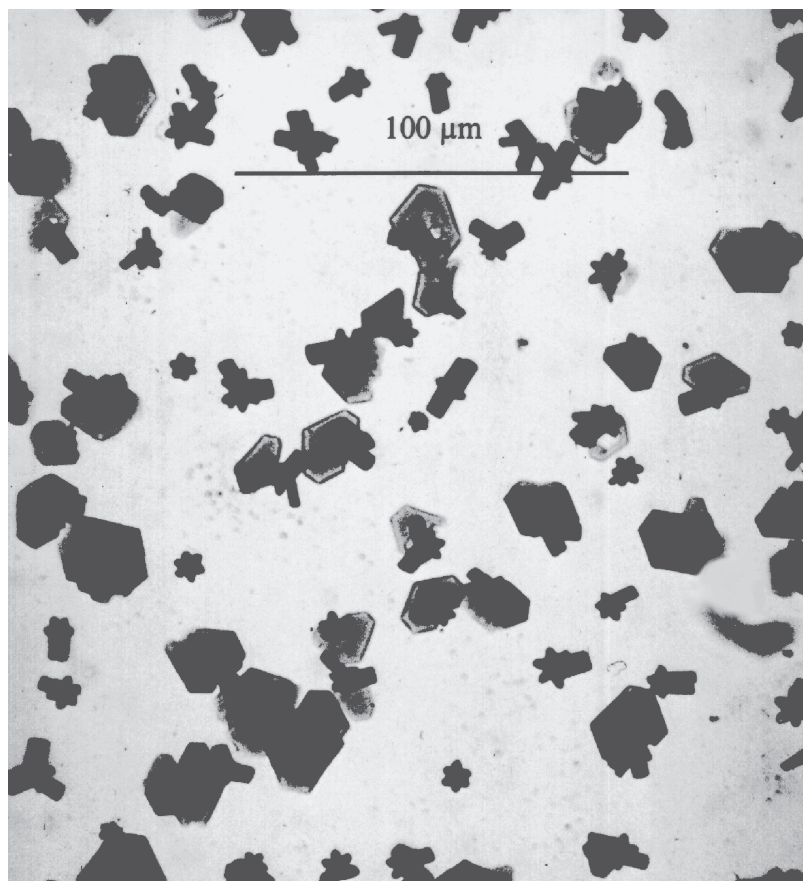


Abb. 7: Eines unserer ersten Bilder von Fullerenkristallen auf Objektträgergläsern (Mikroskop-auf-nahme, Durchlicht). Nach der Extraktion des Fullerenruß mit Benzol wurde die Fullerenlösung eingetrocknet und es entstanden diese plättchenförmigen Kristalle, die im Durchlicht rötlich braun erscheinen, und aus einer Mischung von C_{60} (ca. 90%) und C_{70} (ca. 10%) bestehen. Festes C_{60} hat eine Dichte von etwa $1,7 \text{ g/cm}^3$ und einen Brechungsindex von etwa 1,9 im sichtbaren Spektralbereich.

den erzeugten graphitischen Ruß mit dem Lösungsmittel aufschwämmt und dann den Ruß abfiltriert. Die Lösungen aus reinem C_{60} sind violett, wie sich später herausstellte, und die rote Farbe kommt vom miterzeugten C_{70} , dessen Anteil relativ zum C_{60} zwar nur etwa 10% beträgt, das aber die Farbe der Lösung bestimmt [12]. Noch größere Fullerene als C_{70} treten ebenfalls auf, allerdings mit sehr kleiner Häufigkeit (Anteil $< 1\%$).

Lässt man das Lösungsmittel verdampfen, kristallisieren die Fullerene in Form von Plättchen, die im Durchlicht braun erscheinen (Abb. 7). Infolge ihres hohen Brechungs-

index' (ungefähr 1,9) sind die Plättchen im reflektierten Licht heller als die Glasunterlage. Das Massenspektrum der Substanz beseitigt alle letzten Zweifel: es sind Fullerene, hauptsächlich C_{60} .

Ein Papier über diese Resultate haben wir Anfang August 1990 bei der Zeitschrift *NATURE* zur Veröffentlichung eingereicht [13]. Unser Beitrag wurde sehr wohlwollend begutachtet – es waren zwei der späteren Nobelpreisträger, die ihre Anonymität preisgaben und uns zu einer schnellen Veröffentlichung verhalfen. Auch erhielten wir auf verschiedenen Konferenzen die Möglichkeit, über unsere Entdeckung zu berichten. Damals fing etwas an sich in Bewegung zu setzen, was bis heute nicht an Impuls verloren hat: Die Fulleren- und Nanotube-Forschung. Wir hatten das Glück, dazu beigetragen zu haben.

Fullerenbildung

Es widerspricht eigentlich aller chemischen Intuition, dass so wohlgeordnete Strukturen wie die Fullerene bei derart hohen Temperaturen gebildet werden, wie sie bei der Verdampfung und Kondensation von Kohlenstoff herrschen (ca. 2500 °C). In den derzeit betriebenen Fulleren-Generatoren wird der Graphit nicht mehr durch Widerstandsheizung, sondern durch eine Bogenentladung verdampft, die im Kühlgas Helium brennt und einen kontinuierlichen Betrieb der Anlage ermöglicht. Die Fullerenbildung erfolgt auch verblüffend effizient: Übliche Ausbeuten betragen 10-20% Fullerene (bezogen auf den produzierten Graphitruß). Der Löwenanteil entfällt auf C_{60} . In dem originalen Kroto-Smalley-Experiment von 1985 [1], bei dem der Graphit durch Laserbeschuss verdampft und anschließend in einer Helium Überschallströmung gekühlt wurde, sind die Fullerene nur massenspektrometrisch nachgewiesen worden. Aus dem gleichzeitig anfallenden Ruß konnten keine messbaren Mengen von Fullerenen extrahiert werden. Offensichtlich war unter diesen Bedingungen die Fullerenausbeute extrem klein. Smalley und Mitarbeiter konnten nun zeigen, dass es für die effiziente Fullerenbildung ganz entscheidend ist, unter welchen Bedingungen der Kohlenstoffdampf kondensiert [14]. Verdampft man Graphit durch Laser-Ablation in einem Strom von heißem (800 -1200 °C) Edelgas (z.B. ein Strom von Argon, erhitzt in einem Quarz-Rohr, das von einem Ofen umschlossen ist), so erhält man Fullerene mit ähnlicher Ausbeute wie in einem Fulleren-Generator. Ist das Edelgas kälter als 800 °C, sinken die Fullerenausbeuten im gewonnenen Ruß drastisch ab. In einem konventionellen Fulleren-Generator konvektiert das Heliumgas um die heißen Graphitelektroden, und die günstigen Kondensationsbedingungen entstehen gewissermaßen von selbst.

Japanische Forscher haben mit Hilfe von Hochgeschwindigkeits-Kameras Untersuchungen der Laserablation des Kohlenstoffs und dessen Expansion in eine heiße Edelgasatmosphäre durchgeführt. Dabei hat sich folgendes gezeigt: Gibt man dem Kohlenstoffdampf die Möglichkeit rasch (< 150 µs) abzukühlen, unterbleibt die Fullerenbildung, hält man den Dampf bei höherer Temperatur und die Abkühlung erfolgt langsamer (> 400 µs), bilden sich Fullerene [15]. Wie die Vorgänger-Spezies der Fullerene aussehen, ist nur zu vermuten. Laufzeit-Experimente mit Hilfe der Ionenchromatographie (Laufmedium: Helium) offenbarten eine Fülle von metastabilen Strukturen, die als Vorgänger in Frage kommen, und zwar Ketten, monozyklische Ringe, polyzyklische, brezelähnliche Gebilde, eine

Vielfalt von komplexen Formen und Strukturen [16]. Die Fullerene bilden sich entweder durch unimolekularen Zerfall dieser Vorgänger in die energetisch günstigere Fullerenstruktur („top down“ Prozess) oder durch Wachstum und Koagulation kleinerer Einheiten, wie Ketten und Ringe („bottom up“ Prozess). Die große Häufigkeit von C_{60} spricht eher für einen „bottom up“ Wachstumsprozess, bei dem die Kohlenstoff-Cluster in die thermodynamisch günstige Fußballstruktur (ein lokales Energieminimum) hineingetrieben werden.

Die Kondensation von Kohlenstoff aus der Dampfphase ist nicht der einzige Prozess, in dem Fullerene gebildet werden. Bei geeignet gesteuerter Verbrennung entstehen ebenfalls Fullerene, die, zusammen mit Ruß, auf gekühlten Flächen abgeschieden werden können [17]. Die Ausbeuten sind klein und es entstehen viele Nebenprodukte in Form von PAKs, die abgetrennt werden müssen. Dennoch ist bei diesem Prozess der Energieaufwand deutlich kleiner, so dass bei eventueller großtechnischer Fulleren-Produktion die Verbrennungsverfahren interessant werden könnten.

Durch Pyrolyse bestimmter PAKs scheint eine gezielte Synthese von C_{60} möglich zu sein, wie unlängst berichtet wurde [18]. Auch dabei sind die Ausbeuten sehr bescheiden. Dennoch könnten interessante Spezies, wie endohedrale Fullerene, die mit den bisherigen Methoden nur sehr schwer zugänglich sind, damit gezielt herstellbar werden. Das Pyrolyseverfahren vermeidet weitgehend Lösungsmittelchemie und wird deswegen nicht durch die schlechten Löslichkeiten von Zwischenprodukten behindert, wie sie bei konventionellen, auf Reaktionen in Lösungen basierenden Syntheseansätzen auftreten.

Fullerene scheinen auch natürlich vorzukommen, allerdings nur in Spuren, denn sie werden relativ schnell oxidiert. Berichtet wurden Fullerene in geologischen Proben (in der Kreide-Tertiär, sowie Perm-Trias Grenze), in Meteoritenkratern, in durch Blitzeinschläge produziertem Material, in Kohlevorkommen u.a.m. (siehe z.B. [19]). Die meisten dieser Berichte sollte man mit Vorsicht genießen, denn in Labors, in denen mit Fullerenen gearbeitet wird, entstehen schnell Kontaminationsprobleme, die einen zweifelsfreien Nachweis der Spurensubstanz C_{60} erschweren.

Ausblick

Fullerene sind Kinder der Grundlagenforschung. Beweis dafür ist die Tatsache, dass Kroto, Curl und Smalley mit den Experimenten, die zur Entdeckung von C_{60} führten, eigentlich beabsichtigten, etwas über die Bildung interstellarer Kohlenstoffmoleküle zu lernen. Dieses Problem hat insbesondere den Mikrowellen-Spektroskopiker Harry Kroto fasziniert, der zu diesem Zweck von Sussex nach Houston reiste, um die Nobelpreis-experimente in Smalleys Labor an der Rice University durchzuführen. Wir sind mit fast derselben Motivation auf die Fullerene gestoßen. Das kann kaum Zufall sein!

Nach allem bisher Gesagten drängt sich die Frage auf: Kommen Fullerene nun eigentlich im interstellaren Raum vor? Die UV und IR Absorptionen der bekannten Fullerene C_{60} , C_{70} usw. sind bisher im astronomischen Kontext nicht gefunden worden – das ist eigentlich erstaunlich. Ich vermute, dass die Allgegenwart von Wasserstoff der Grund für die Abwesenheit der „reinen“ Fullerene ist, und glaube, dass PAK-Fulleren-Mischstrukturen, das heißt offene oder „löcherige“ Fullerenkäfige, die von sp^2 C-H Bindungen

an den Rändern gesäumt sind, gute Kandidaten für die interstellaren Nanoteilchen abgeben. Zukünftige Laborexperimente werden darüber Klarheit schaffen.

Es ist schon erstaunlich, dass die Astro-Wissenschaft ein so anwendungsnahe, praktisches Ergebnis produzieren konnte. Die Fullerene haben nicht nur die Chemie bereichert, sondern auch nachhaltige Spuren in Festkörper- und Molekülphysik sowie in den Materialwissenschaften hinterlassen. Ich möchte nur an die auf C_{60} basierenden Supraleiter erinnern [20]. Dank der Fullerene ist ein wirklich interdisziplinäres Arbeiten entstanden, was uns daran erinnert, dass es eigentlich nur eine, unteilbare Wissenschaft gibt.

Literatur

- [1] KROTO H.W., HEATH J.R., O'BRIEN S.C., CURL R.F. & SMALLEY R.E., C_{60} : Buckminsterfullerene, *Nature*, **318**, 162-163, 1985
- [2] VAN ORDEN A. & SAYKALLY R.J., Small carbon clusters: spectroscopy, structure, and energetics, *Chem. Rev.*, **98**, 2313-2357, 1998
- [3] BAGGOTT J., Perfect Symmetry – the Accidental Discovery of Buckminsterfullerene, Oxford University Press, (1994) ISBN 0 19 855790 6
- [4] OBERHUMMER H., Maßarbeit im Universum, *Physik in unserer Zeit*, 3, 106-112, 2002
BÖRNER G. & BARTELMANN M., Astronomen entziffern das Buch der Schöpfung, *ibid* 114-120
- [5] CLAYTON D.D., Principles of stellar evolution and nucleosynthesis, McGraw-Hill Book Comp., 1969, Seite 411ff.
- [6] OTT U., Interstellar grains in meteorites, *Nature*, **364**, 25-33, 1993
- [7] ELGORESY A. & DONNAY G., A new allotropic form of carbon from the Ries Crater, *Science*, **161**, 363-364, 1968
- [8] SCHNAITER M., MUTSCHKE H., DORSCHNER J., HENNING TH. & SALAMA F., Matrix-isolated nano-sized carbon grains as an analog for the 217.5 nm feature carrier, *Astrophys. J.*, **498**, 486-496, 1998
- [9] KRÄTSCHMER W., FOSTIROPOULOS, K. & HUFFMAN D.R., The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C_{60} molecule., *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 167-170, 1990
- [10] CYVIN S.J., BRENDSDAL E., CYVIN B.N. & BRUNVOLL J., Molecular vibrations of footballene, *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 4, 377-380, 1988
- [11] WEEKS D.E. & HARTER W.G., Vibrational frequencies and normal modes of Buckminsterfullerene, *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 4, 366-372, 1988
- [12] HARE J.P., KROTO H.W., TAYLOR R., Preparation and UV-vis spectra of fullerenes C_{60} and C_{70} , *Chem. Phys. Lett.*, **177**, 4, 5, 394-398, 1991

- [13] KRÄTSCHMER W., LAMB L.D., FOSTIROPOULOS K. & HUFFMAN D.R., Solid C₆₀: a new form of carbon, *Nature*, **347**, 354-358, 1990
- [14] SMALLEY R.E., Self-Assembly of the Fullerenes, *Acc. Chem. Res.*, 25, 98-105, **1992**
- [15] Suzuki S., Yamaguchi H., Ishigaki T., Sen R., Kataura H., Krätschmer W. & Achiba Y., Time evolution of emission by carbon nanoparticles generated with a laser furnace technique, *Eur. Phys. J. D*, **16**, 369-372, 2001
- [16] HELDEN G. VON, GOTTS N.G. & BOWERS M.T., Experimental evidence for the formation of fullerenes by collisional heating of carbon rings in the gas phase, *Nature*, **363**, 60-63, 1993
- [17] HOWARD J.B., MCKINNON J.T., MAKAROVSKY Y., LAFLEUR A.L. & JOHNSON M.E., Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in flames, *Nature*, **352**, 139-141, 1991
- [18] SCOTT L.T., BOORUM M.M., MCMAHON B.J., HAGEN S., MACK J., BLANK J., WEGNER H. & DE MEIJERE A., A rational chemical synthesis of C₆₀, *Science*, **295**, 1500-1503, 2002
- [19] BECKER L., Tödliche Treffer in Serie, *Spektrum der Wissenschaft*, Juliheft, 60-67, 2002
- [20] Haddon R.C., Electronic Structure, Conductivity, and Superconductivity of Alkali Metal Doped C₆₀, *Acc. Chem. Res.* 25, 127-133, **1992**

Prof. Dr. rer.nat. Wolfgang Krätschmer
Max-Planck-Institut für Kernphysik
Postfach 10 39 80 · D-69029 Heidelberg
Privat: Pfarrgasse 17 A · D-69251 Gaiberg